① Veröffentlichungsnummer: 0 531 258 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92810658.2

(51) Int. CI.5: G03C 1/815

(22) Anmeldetag: 27.08.92

30) Priorität : 05.09.91 CH 2607/91

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.03.93 Patentblatt 93/10

84) Benannte Vertragsstaaten : BE DE FR GB IT NL

(1) Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel (CH) 72 Erfinder: Leppard, David G., Dr.
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder: Toan, Vien Van, Dr.
Bâtiment Gai-Logis
CH-1745 Lentigny (CH)
Erfinder: Slongo, Mario, Dr.
Sägetrainweg 6

CH-1712 Tafers (CH)

(54) UV-Absorber enthaltendes photographisches Material.

(57) Photographisches Materiel wird beschrieben, das auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidernulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht enthält, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der oberste Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

entspricht, worin die Reste R₁ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Die vorliegende Erfindung betrifft neues photographisches Material, das UV-Absorber, insbesondere vom Tris-2-hydroxyphenyltriazinyltyp enthält.

Bisher in photographischen Materialien als UV-Absorber verwendete Hydroxyphenylbenztriazole zeigten den Nachteil, dass ihre eigene Stabilität gegen Licht unzureichend war. Aus diesem Grund nimmt die Wirksamkeit dieser UV-Absorber mit zunehmender Belichtung ab. Ferner haben in vielen Fällen mangelnde chemische Stabilität, geringe Löslichkeit, zu hohe Eigenfarbe oder zu niedriger Extinktionskoeffizient der Triazine ihre Anwendung in photographischen Materialien verhindert.

Es wurde nun eine Gruppe von Triazin-UV-Absorbern gefunden, die sich überraschenderweise weitgehend frei von solchen Nachteilen erweisen. Sie zeigen eine verbesserte Eigenlichtstabilität und besitzen die Eigenschaft, Bildfarbstoffe und Farbkuppler besser gegen Lichteinwirkung zu schützen als dies mit den üblicherweise in photographischen Materialien verwendeten Hydroxyphenylbenztriazolen und Triazinen möglich war. Insbesondere ist diese Gruppe von Triazinen geeignet, die Stabilität der Magenta- und Cyanschicht photographischer Materialien zu erhöhen, indem sie z.B. in Schichten, welche über der Magenta- oder Cyanschicht angebracht sind, oder direkt in die Cyanschicht eingelagert werden. Ferner können diese Triazine mit Vorteil mit UV-Absorbern vom Hydroxyphenylbenztriazoltyp, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Vertretern hiervon (vgl. beispielsweise US-A-4,853,471, US-A-4,973,702, US-A-4,921,966 und US-A-4,973,701) kombiniert werden. Solche Kombinationen erlauben eine beträchtliche Reduktion der Oelmenge, die zur Einarbeitung der UV-Absorber in die betreffende photographische Schicht notwendig ist. Daraus resultiert eine geringe Schichtdicke oder, bei konstant gehaltener Schichtdicke, eine höhere Konzentration an ÜV-Absorber.

Auch Kombinationen der Triazine mit anderen Typen von UV-Absorbern wie Benzophenonen, Oxaniliden, Cyanoacrylaten, Salicylsäureestern, Acrylnitrile oder Thiazolinen eignen sich zur Verwendung in photographischen Materialien.

Insbesondere lassen sich photographische Materiallen ähnlich solchen, wie sie in US-A-4,518,686 beschrieben sind, mit gutem Erfolg stabilisieren.

Gegenstand vorliegender Anmeldung ist somit photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

30

35

45

50

55

20

25

10

entspricht, worin

die Reste R₁ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert mit Hydroxyl, Alkenoxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -CO₂H, -CO₂R₂ und/oder -O-COR₃ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidyloxyalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, -COR $_6$, -SO $_2$ R $_6$ oder -CH $_2$ CH(OH)R $_7$ sind, wobei

R₂ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel -CH₂CH(OH)R₇ ist,

R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₄ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel

ist.

10

R₆ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist,

75 R₆ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und

R₇ Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel -CH₂OR₈ ist, wobei X -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und

Rs Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Tolyl ist;

20 oder die Reste R₁ unabhängig voneinander ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y,

-CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z,
$$-CH_2CH$$
CH₂ ,

25

CH₂COR₂ oder -CH₂COCH₂OR₂ sind, wobei

R_x H, -COR_e, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

Ry C1-C18-Alkyl oder Phenyl-C1-C4-Alkyl,

 R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, -COR $_0$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

Re C1-C18-Alkyl, C2-C18-Alkenyl oder Phenyl,

Rw C1-C4-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₅-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind,

35 wobei II eine Gruppe der Formel

$$--\left(\begin{array}{c} R_{21} \\ \vdots \\ S_{i-0} \\ R_{22} \end{array}\right) \begin{array}{c} R_{21} \\ \vdots \\ S_{i-1} \\ R_{20} \end{array} \quad (II)$$

ist und

40

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

45 $-(CH_2)_{q^-}$, $-(CH_2)_{q^-}O_-$, $-(CH_2)_{q^-}O_-R_{26^-}$, $-(CH_2)_{q^-}CO_-X_-(CH_2)_{r^-}$, $-(CH_2)_{q^-}CO_-X_-(CH_2)_{R^-}O_-$,

55

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_a-,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxymethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder -NR₂₅- bedeutet, worin R₂₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -(CH₂)₃-O-G-II bedeutet.

Y -O- oder -NH- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten.

Bedeuten Substituenten in den Verbindungen der Formel (1) Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür Reste wie Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tehadecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie entsprechende verzweigte Isomeren in Frage. Alkylreste mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochen sind, sind beispielsweise

$$-(CH_2CH_2O)_{1,24}CH_3$$
, $-(CH_2(CH_2S)_{1,24}CH_3$, $-(CH_2CH_2NH)_{1,24}CH_3$,

-(CH₂CH₂O
$$\frac{1}{1.24}$$
 CH₂CH₃, -(CH₂CH₂S $\frac{1}{1.24}$ CH₂CH₃

und

15

20

25

30

-(
$$CH_2CH_2NH_{\overline{1-24}}CH_2CH_3$$
.

Alkenylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen können ein oder, ab 4 Kohlenstoffatomen, mehrfach ungesättigt sein, Dialkylaminoalkylreste mit insgesamt 4 bis 16 Kohlenstoffatomen können beispielsweise durch die Formel

$$\hbox{-(CH$_2)$_n$_1$N$} \underbrace{\hbox{(CH$_2)$_n$_2CH_3}}_{\text{(CH$_2)$_n$_3$CH$_3}}$$

35

wiedergegeben werden, wobei die Summe von n₁, n₂ und n₃ 4 bis 16 ergibt. Alkylenreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen können von entsprechenden Alkylresten abgeleitet werden. Durch Sauerstoff unterbrochene Alkylenreste mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen können z.B. der Formel

40

entsprechen.

Vorzugsweise werden solche Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin die Reste R₁ unabhängig voneinander ein Rest der Formel -CH2-CH(ORx)Rx, -CH2CH(ORx)CH2ORz,

45

55

-CH2COR, oder -CH2COCH2OR, sind, wobei

Rx H, -CORx, -COORx oder -SiRoRaRr

R, C1-C18-Alkyl oder Phenyl-C1-C4-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, -COR₆ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkyl oder C2-C24-Hydroxyalkyl,

R. C1-C18-Alkyl, C2-C18-Alkenyl oder Phenyl,

R., C1-C4-Alkyl und

R_o, R_o und R_r unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind,

wobei II eine Gruppe der Formel

$$\frac{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ P_{1} \\ R_{22} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ R_{22} \end{pmatrix}}$$
 (II)

ist und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: -(CH₂)_q-, -(CH₂)_q-O-R₂₆-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-O-,

20

5

25 -CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

 R_{27} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_9 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2 - C_{13} -Alkoxymethyl, C_6 - C_9 -Cycloalkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

30 R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -(CH₂)₃-O-G-II bedeutet,

Y -O- oder -NH- bedeutet,

35 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1), bei welchen die Reste R_1 unabhängig voneinander Reste der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_x, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z bedeuten, wobei R_x H, -COR_x, -COOR_y oder -SiR_xR_xR,

R, C1-C8-Alkyl,

60 R_z C₁-C₁₈-Alkyi, C₂-C₁₈-Alkenyi, Benzyi, -COR₈, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkyi oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyi,

R. C1-C18-Alkyl, C2-C18-Alkenyl oder Phenyl,

R, C1-C4-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhāngig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

ist und

45

50

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: -(CH₂)_q-, -(CH₂)_q-CO-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-,

oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R₂₇ Methyl, Phenyl, C₃-C₉-Alkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

10 X und Y -O- bedeuten,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₈-Alkoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin die Reste R₁ unabhängig voneinander einen Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y oder -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z bedeuten, wobei R_x H, -COR₄, -COOCH₃ oder -Si(CH₃)₂R_n

15 R, C1-C8-Alkyl,

 R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, -COR, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

R_a C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl und

R, C1-C6-Alkyl

20 bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II ist, wobei II eine Gruppe der Formel

25

$$\frac{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ P_{1} \\ R_{22} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ R_{22} \end{pmatrix}}$$
(II)

30 ist und

p 0 ist,

G eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: - $(CH_2)_3$ -, - $(CH_2)_2$ -O-, - CH_2 -CO-O- CH_2 -, - CH_2 -CH(CH_2 -O- C_4H_9)-O-,

35

55

40 oder -CH2-CH(OH)-CH2-O-(CH2)3-,

R₂₈ -Si(CH₃)₂R₂₂bedeutet,

R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl und

R₂₂ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin die Reste R₁
unabhängig voneinander einen Rest der Formel -CH₂CH(OR₂)CH₂OR₂ bedeuten, wobei

R_x H, -COR_s, -COOCH₃ oder -Si(CH₃)₂R_r,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, -COR_s oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R. C1-C4-Alkyl oder C2-C4-Alkenyl und

50 R, C1-C6-Alkyl

bedeuten.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemässe Material zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischenschichten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemässe Material eine weitere Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (1), welche zwischen der grün-und rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

Gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn der UV-Absorber der Formel (1) zusätzlich in der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

In der Schicht zwischen der grün- und rotempfindlichen Schicht und/oder in der rotempfindlichen Schicht können mit Vorteil anstelle der UV-Absorber der Formel (1) Benztriazolverbindungen verwendet werden.

Vorzugsweise entsprechen diese Benztriazolverbindungen der Formel

5

10

worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind, und T₄ Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (2), welche bei Zimmertemperatur flüssig sind. In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel

25

30

35

40

45

55

20

entspricht, worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T₄ Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (1) enthält.

Vorzugsweise ist die weitere Schicht zwischen der grün- und rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enhält das photographische Material zusätzlich in der rotempfindlichen Schicht einen UV-Absorber der Formel (1). Es kann ferner vorteilhaft sein, wenn in der weiteren Schicht oder in der rotempfindlichen Schicht der UV-Absorber der Formel (1) durch einen solchen der Formel (2) ersetzt wird; dabei soll aber wenigstens eine Schicht einen UV-Absorber der Formel (1) enthalten.

Bevorzugte photographische Materialien enthalten zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischenschichten.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das photographische Material auf einem Trager mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (1) entspricht. Vorzugsweise handelt es sich bei den beiden Silberhalogenidemulsionsschichten um eine grünempfindliche und eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Ferner wird ein entsprechendes Material bevorzugt, worin zusätzlich die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (1) oder (2) enthält.

Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft photographisches Material, das auf einem Träger eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (1) enthält. Vorzugsweise enthält es zwischen der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und dem Träger eine Schicht mit

einem UV-Absorber der Formel (2).

Des weiteren kann es vorteilhaft sein, wenn alle oder ein Teil der besagten Schichten, welche einen UV-Absorber enthalten können, eine Mischung aus den UV-Absorbern der Formeln (1) und (2) aufweisen.

Die erfindungsgemässen photographischen Materialien bieten gegenüber Materialien mit Benztriazol-UV-Absorbern den Vorteil, dass die UV-Absorber der Formel (1) in einer vergleichsweise geringen Menge benötigt werden, um einen ausreichenden Schutz gegen UV-Strahlung zu gewährleisten. Dies bedeutet, dass die Dicke der Schichten, in die die UV-Absorber der Formel (1) eingelagert werden, sehr dunn sein können, was sich z.B. auf die Schärfe der mit diesem Material hergestellten Abbildungen positiv auswirkt. Offensichtlich ergibt dann die Verwendung einer vergleichbaren Menge UV-Absorber einen noch besseren Schutz.

Typische und bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

5	Verb. Nr.	R ₁
	(3)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
	(4)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CHCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
10	(5)	-C ₈ H ₁₇
	(6)	-CH ₂ COOCH ₃
	(7)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇ /C ₁₀ H ₂₁
	(8)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₆ H ₁₃
15	(9)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -C ₆ H ₅
	(10)	-CH ₂ CO-OC ₁₈ H ₃₅
	(11)	-CH ₂ CO-OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
20	(12)	-(CH ₂) ₃ CO-OC ₂ H ₅
-	(13)	-C ₄ H ₉
	(14)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC(CH ₃) ₃
25	(15)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH(CH ₃) ₂
	(16)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉
	(17)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₃ H ₂₇ /C ₁₅ H ₃₈
	(18)	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
30	(19)	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉
	(20)	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
	(21)	-CH ₂ CH(OCOOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉
35		O
	(22)	CH ₂ CCH ₂ OC ₄ H ₉
40	(23)	-CH ₂ CHOSi(CH ₃) C(CH ₃) ₃
		CH ₂ OC₄H ₉
45	(24)	-CH ₂ CHOSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂
5 0		CH ₂ OC ₄ H ₉
50	(25)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃

5	Verb. Nr.	R ₁
	(26)	-CH ₂ CHOSi(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃
10		CH ₂ OC ₂ H ₅
15	(27)	-CH ₂ CHOSi(CH ₂) ₂ $\left[C(CH_3)_2 CH(CH_3)_2 \right]$ CH ₂ OC ₂ H ₅
20	(28)	OH
25	(29)	OH $ \left \right $ -CH ₂ CHCH ₂₀ C ₄ H ₉ $\left/ \text{CH}_2\text{CH(C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9 \right $
30	(30)	OH $ \begin{vmatrix} & & \\ & & \\ & & \\ -CH_2CHCH_2OC_2H_5 \end{vmatrix} C_4H_9 $ $ \begin{vmatrix} & & \\ $
35	(31)	OH $ \left \begin{array}{c} \text{CH}_{2}\text{CHCH}_{2}\text{OC}_{4}\text{H}_{9} \end{array} \right/ \text{CH}_{2}\text{CH}(\text{CH}_{3})\text{C}_{2}\text{H}_{5} \end{array} \right/ \text{CH}_{2}\text{CH}(\text{C}_{2}\text{H}_{5})\text{C}_{4}\text{H}_{9}$
40	(32)	OH CH ₂ CHCH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅ / CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
45		OH
	(33)	-CH ₂ CHCH ₂ OCH(CH ₃) ₂ /CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
50	(34)	-CH ₂ CH OSi(CH ₃) ₂ $\left[C(CH_3)_2CH(CH_3)_2 \right]$ CH ₂ OC ₄ H ₉
55		·

V N	erb. r.	R ₁
(3	5)	-CH ₂ CH $OSi(CH_3)_2$ $C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ $CH_2OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$
(3	6)	$-CH2CH \left\{ OSi(CH3)2 \left[C(CH3)3 \right] \right\} CH2OC4H9$
(3'	7) -	-CH ₂ CH $\left\{ \text{OSi(CH}_{3})_{2} \left[\text{C(CH}_{3})_{2}\text{CH(CH}_{3})_{2} \right] \right\} \text{CH}_{2}\text{OC}_{4}\text{H}_{9} / \text{CH}_{2}\text{CH}(\text{C}_{2}\text{H}_{5})\text{C}_{4}\text{H}$
(38		CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₃ H ₇

25 Beispiele der Verbindung der Formel (2) sind:

$$T_3$$
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

HBT-Nr.	T ₁	T ₂	T
нвт-1	н	CH ₃	н
HBT-2	Н	C(CH ₃) ₃	Н
нвт-3	$C(CH_3)_3$	CH ₃	C
HBT-4	$C(CH_3)_3$	C(CH ₃) ₃	Ci
HBT-5	$C(CH_3)_2C_2H_5$	$C(CH_3)_2C_2H_5$	Н
НВТ-6	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	$C(CH_3)_3$	Н
НВТ-7	C(CH ₃) ₂ -	C(CH ₃) ₂ -	Н
НВТ-8	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)*	CI
НВТ-9	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)*	н
HBT-10	C ₁₂ H ₂₅ (Isomere)*	CH ₃	Н

*Hauptprodukt

45

50

5

Im erfindungsgemässen Material verwendbare Gelbkuppler sind vorzugsweise Verbindungen der Formel

$$Q$$

$$R_1\text{-CO-CH-CO-NHR}_2$$
(A),

worin R₁ Alkyl oder Aryl ist, R₂ Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespaltet werden kann.

Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel A, in denen R_1 t-Butyl ist und R_2 eine Gruppe der Formel

15

5

ist, worin R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamoylgruppe, eine Alkylsulfonaminogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

Vorzugsweise sind R₃ Chlor, R₄ und R₅ Wasserstoff und R₅ eine Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel

20

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & Q & & \\ &$$

25

worin x O-4 ist, R_7 Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und R_8 und R_9 Alkyl sind. Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel B

30

$$R_1$$
COCH(Q)CONH NHCOCH(Q)COR₁

$$R_{11} \qquad R_{12}$$
(B),

35

worin R₁₀ Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,

 R_{11} , R_{12} und R_{13} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamoylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten und R_1 und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

Dazu gehören Verbindungen der Formel B, in denen R_1 t-Butyl ist, R_{10} Chlor ist, R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind und R_{12} Alkoxycarbonyl ist.

In den Verbindungen der Formel A und B kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff sein oder sie ist eine heterocyclische Gruppe

50

55

45

$$-N$$
 R_{14}

worin R₁₄ eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4-7-gliedrigen Ring ergänzt, oder Q ist eine Gruppe -OR₁₅, worin R₁₅ Aikyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

a)
$$Q = -0$$
— SO_2 — $OCH_2C_6H_5$

20 b)
$$Q = -N - CH_2C_6H_5$$

CH(CH₃)₂

$$\begin{array}{c}
N = \\
S\\
N-SO_2
\end{array}$$
CH(CH₃)₂

$$CH_3$$

d)
$$Q = -N - N$$
COOCH₃

e)
$$Q = -N N$$

f)
$$Q = -N$$
 $Q = -N$
 Q

h)
$$Q = -N = CH(CH_3)_2$$

$$N = CH(CH_3)_2$$

$$N = CH(CH_3)_2$$

$$N = CH(CH_3)_2$$

$$N = CH(CH_3)_2$$

$$CH_3$$

Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2,407,210, 2,778,658, 2,875,057, 2,908,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550, 3,253,924, 3,265,506, 3,277,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895, 3,384,657, 3,415,652, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,072, 3,891,445, 3,933,501, 4,115,121, 4,401,752 und 4,022,620, in den DE-A 1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,813, 2,213,461, 2,219,917, 2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006 und 2,422,812, in den GB-A 1,425,020 und 1,077,874 und in JP-A-88/123,047 und in EP-A-447,969.

Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05-2 Mol und vorzugsweise 0,1-1 Mol pro Mol Silberhalogenid verwendet.

Typische und bevorzugte Gelbkuppler entsprechen den Formeln:

40
$$CH_{3} \longrightarrow C \longrightarrow COCHCONH \longrightarrow NHCO(CH_{2})_{3}O$$

$$C_{6}H_{13}OCO \longrightarrow N$$

 $CH_{3} - CCO - CHCONH - CH_{3} - CCO - CHCONH - CCO - CHCONH - CCO - C$

NHCOCHCH₂SO₂C₁₂H₂₅ CH₃ (Y-6)OC16H37 CH3 - C - CO- CHCONH (Y-7) (Y-8)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{OCH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C} - \text{CO} - \text{CHCONH} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{ON} - \text{N} \\ \text{C}_{4} \text{H}_{9} \\ \end{array}$$

Magentakuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazole.

Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel C,

wie sie in der Britischen Patentschrift 2,003,473 beschrieben sind. Darin ist R₁₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe. R₁₇ ist Wasserstoff, Alkyl Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe, Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thio)-harnstoffgruppe, (Thio)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.

Bevorzugt ist R₁₇ eine Gruppe

15

20

25

35

40

45

50

55

worin R₁₈ Imino, Acylamino oder Ureido ist, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfamoyl, Alkoxycarbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist. Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in bezug auf das Silberhalogenid. Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel

worin R_{20} die oben genannten Bedeutungen hat, und Q', wie oben beschrieben, eine Abgangsgruppe ist. Diese Verbindungen liegen bevorzugt im erfindungsgemässen Material vor.

Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866 und 3,933,500 und in JP-A-89/309,058.

Wenn Q' in Formel C nicht Wasserstoff ist sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundenen Gruppe sein. Solche diäquivalenten Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler.

Beispiele für diāquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476, 3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897, 3,227,554, in den EP-A-133,503, DE-A-2,944,601, JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 und 75/122935.

Typische und bevorzugte Magentakuppler entsprechen der Formein

15

45

50

55

35

(M-2)

$$O = N^{N} N + CI$$
 $O = N^{N} N + CI$
 $O = N^{N} N +$

30

45

50

55

40 Ueber ein zweiwertiges Q' k\u00f6nnen 2 Pyrazolonringe verkn\u00fcpft werden und man erh\u00e4it dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben in den US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, G-A-968,461, GB-A-786,859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 und 74/29638. Bevorzugt ist Y eine O-Al-koxyarylthio-Gruppe.

Wie vorstehend erwähnt, können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole - sogenannte Pyrazoloazole - verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

Magentakuppler vom Pyrazoloazoltyp, welche ebenfalls bevorzugt sind, können durch die Formeln

dargestellt werden, worin R₁ Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring

substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist. Bevorzugt hiervon sind Magentakuppler der Formeln

5
$$R_{11}$$
 Q R_{11} Q R_{12} R_{13} R_{12} R_{13} R_{14} R_{15} R_{15} R_{15} R_{15} R_{15} R_{16} R_{17} R_{18} R_{19} R_{1

15

20

30

35

45

55

R₁₁, R₁₂ und R₁₃ bedeuten unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff, Halogen, eine Gruppe der Formel -CR₃, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aryl, Heterocyclyl, Cyano, Hydroxy, Nitro, Carboxyl, Amino, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Anilino, Ureido, Sulfamoylamino, Alkylthio, Arylthio, Alkoxycarbonylamino, Sulfonamido, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonyl, Alkoxycarbonyl, Heterocyclyl-oxy, Azo, Acyloxy, Carbamoyloxy, Silyloxy, Aryloxycarbonylamino, Imido, heterocyclische Ring-thio, Sulfinyl, Phosphonyl, Aryloxycarbonyl, Acyl oder Azolyl, und vorzugsweise Wasserstoff; Halogen (z.B. Chlor, Brom), eine Gruppe der Formel -CR3, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Tridecyl, 2-Methansulfonylethyl, 3-(3-Pentadecylphenoxy)propyl, 3-(4-(2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamido)phenyl)propyl, 2-Ethoxytridecyl, Trifluoromethyl, Cyclopentyl, 3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl); Aryl (z.B. Phenyl, 4-t-Butylphenyl, 2,4-Di-t-amylphenyl, 4-Tetradecaneamidophenyl); Heterocyclyl (z.B. 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrimidinyl, 2-Benzothiazolýl); Cyano; Hydroxy, Nitro; Carboxy; Amino; Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy; 2-Dodecyl-ethoxy, 2-Methansulfonylethoxy); Aryloxy (z.B. Phenoxy, 2-Methylphenoxy, 4-t-Butylphenoxy, 3-Nitrophenoxy, 3-t-Butyloxycarbamoylphenoxy, 3-Methoxycarbamoyl); Acylamino (z.B. Acetoamido, Benzamido, Tetradecanamido, 2-(2,4-Di-t-amylphenoxy)-butanamido, 4-(3-t-Butyi-4-hydroxyphenoxy)butanamido, 2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)decanamido); Methylbutylamino); Anilino (z.B. Phenylamino, 2-Chloranilino, 2-Chloro-5tetradecanaminoanilino, 2-Chloro-5-dodecyloxycarbonylanilino, N-Acetylanilino, 2-Chloro-5-(alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)dodecanamidoanilino); Ureido (z.B. Phenylureido, Methylureido, N,N-Dibutylureido); Sulfamoylamino (z.B. N,N-Dipropylsulfamoylamino, N-Methyl-N-decylsulfamoylamino); Alkylthio (z.B. Methylthio, Octylthio, Tetradecylthio, 2-Phenoxyethylthio, 3-Phenoxypropylthio, 3-(4-t-Butylphenoxy)propylthio); Arylthio (z.B. Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, 3-Pentadecylphenylthio, 2-Carboxyphenylthio, 4-Tetradecanamidophenylthio); Alkoxycarbonylamino (z.B. Methoxycarbonylamino, Tetradecyloxycarbonylamino); Sulfonamido (z.B. Methansulfonamido, Hexadecansulfonamido, Benzolsulfonamido, p-Toluolsulfonamido, Octadecansulfonamido, 2-Methyloxy-5-t-butylbenzolsulfonamido); Carbamoyi (z.B. N-Ethylcarbamoyi, N,N-Dibutylcarbamoyl, N-(2-Dodecyloxyethyl)-carbamoyl, N-Methyl-N-dodecylcarbamoyl, N-(3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl)-carbamoyl); Sulfamoyl (z.B. N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dipropylsulfamoyl, N-2(-Dodecyloxyethyl)sulfamoyl, N-Ethyl-N-dodecylsulfamoyl, N,N-Diethylsulfamoyl); Sulfonyl (z.B. Methansulfonyl, Octansulfonyl, Benzolsulfonyl, Toluolsulfonyl); Alkoxycarbonyl (z.B. Methoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Octadecyloxycarbonyl); heterocyclische Ringoxy (z.B. 1-Phenyltetrazol-5-oxy, 2-Tetrahydropyranyloxy); Azo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo, 4-Pivaloylaminophenylazo, 2-Hydroxy-4propanoylphenylazo); Acyloxy (z.B. Acetoxy); Carbamoyloxy (z.B. N-Methylcarbamoyloxy, N-Phenylcarbamoyloxy); Silyloxy (z.B. Trimethylsilyloxy, Dibutylmethylsilyloxy); Aryloxycarbonylamino (z.B. Phenoxycarbonylamino); Imido (z.B. N-Succinimido, N-Phthalimido, 3-Octadecenylsuccinimido); heterocyclische Ring-thio (z.B. 2-Benzothiazolylthio, 2,4-Diphenyloxy-1,3,5-triazol-6-thio, 2-Pyridylthio); Sulfinyl (z.B. Dodecansulfinyl, 3-Pentadecylphenylsulfinyl, 3-Phenoxypropylsulfinyl); Phosphonyl (z.B. Phenoxyphosphonyl, Octyloxyphosphonyl, Phenylphosphonyl); Aryloxycarbonyl (z.B. Phenoxycarbonyl); Acyl (z.B. Acetyl, 3-Phenylpropanoyl, Benzoyl, 4-Dodecyloxybenzoyl); Azolyl (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, 3-Chloro-pyrazol-1-yl).

Diese Substituenten sind gegebenenfalls weiter substituiert, beispielsweise durch Halogen oder durch einen über ein C-, O-, N- oder S-Atom gebundenen organischen Rest.

Die bevorzugten Gruppen R₁₁ sind Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Ureido, Urethan und Acylaminogruppen.

R₁₂ kann die Bedeutung von R₁₁ besitzen und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, ein heterocycli-

scher Ring, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfinyl, Acyl oder Cyano.

R₁₃ kann die Bedeutung von R₁₁ haben und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Acyl, vorzugsweise Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkylthio oder Arylthio.

Q ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe wie Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, Acylomino, Alkyl- oder Aryl-sulfonamido, Alkoxycarbonyloxy, Aryloxycarbonyloxy, Alkyl-, Aryloder Heterocyclyl-S-Carbamoylamino, ein 5-oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest, Imido und Arylazo. Diese Gruppen sind gegebenenfalls wie für R₁₁ gezeigt weiter substituiert.

Vorzugsweise ist Q Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom); Alkoxy (z.B. Ethoxy, Dodecyloxy, Methoxyethyl-carbamoylmethoxy, Carboxypropyloxy, Methylsulfonylethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy); Aryloxy (z.B. 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 4-Carboxyphenoxy, 3-Ethoxycarboxyphenoxy, 3-Acetylaminophenoxy, 2-Carboxyphenoxy); Acyloxy (z.B. Acetoxy, Tetradecanoyloxy, Benzoyloxy); Alkyl- oder Aryl-sulfonyloxy (z.B. Methansulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy); Acylamino (z.B. Dichloracetylamino, Heptafluorobutyrylamino); Alkyl- oder Arylsulfonamido (z.B. Methanesulfonamido, Trifluoromethansulfonamido, p-Toluolsulfonylamido); Alkoxycarbonyloxy (z.B. Ethoxycarbonyloxy, Benzyloxycarbonyloxy); Aryloxycarbonyloxy (z.B. Phenoxycarbonyloxy); Alkyl-, Aryl- oder Heterocyclyl-S- (z.B. Dodecylthio, 1-Carboxydodecylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, Tetrazolylthio); Carbamoylamino (z.B. N-Methylcarbamoylamino, N-Phenylcarbamoylamino); 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger Ring (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, 1,2-Dihydro-2-oxo-1-pyridyl); Imido (z.B. Succinimido, Hydantoinyl); Arylazo (z:B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo).

Q kann auch entsprechende Bisverbindungen bilden durch Kondensation von 4 äquivalenten Kuppler mit einem Aldehyd oder Keton. Des weiteren kann Q photographisch wirksame Gruppen enthalten wie Entwicklungsinhibitoren oder Entwicklungsbeschleuniger. Vorzugsweise ist Q Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Alkyl-, Arylthio, oder eine 5- oder 6-gliedrige stickstoffhaltige heterocyclische Gruppe, die an den Ort der Kupplung über ein Stickstoffatom gebunden ist.

Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43,695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 und US-A-4,500,630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186,567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 und in Research Disclosure 84/24,624.

Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28,947, JP-A-85/140,241, JP-A-85/262,160, JP-A-85/213,937, JP-A-87/278,552, JP-A-87/279,340, JP-A-88/100,457, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 und Research Disclosure 81/20919, 84/24531 und 85/25758.

Geeignete Beispiele solcher Kuppler sind:

35

5

10

20

25

30

45

$$C_{12}H_{25}O$$
 $C_{1}H_{2}H_{2}O$ $C_{4}H_{6}(t)$

$$(i)C_3H_7 \xrightarrow{CI} \overset{H}{N} \overset{N}{N} \qquad (CH_2)_3SO_2 \xrightarrow{OC_6H_{13}} OC_4H_9$$

$$NHSO_2 \xrightarrow{C_8H_{17}(t)}$$

$$\begin{array}{c|c} CI & H & OC_4H_9 \\ \hline N & N & (CH_2)_2NHSO_2 & C_8H_{17}(t) \end{array}$$

45

(t)
$$C_4H_9$$

N

N

(CH₂)₃SO₂

(coH_{4.7}(t)

35
$$C_2H_5S$$
 $H=$ $C_8H_{17}(t)$ $C_8H_{17}(t)$ $C_5H_{11}(t)$ $C_5H_{11}(t)$ $C_5H_{11}(t)$ C_4H_9

$$\begin{array}{c|c} CI & H \\ N & N \\ N & - N \end{array} \begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2O \\ - C_{18}H_{37} \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3)_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CI & H & OC_4H_9 \\ \hline N & N & N & N \\ \hline \end{array}$$

15
$$(t)C_4H_9$$
 $(t)C_4H_9$ $($

40
$$(t)C_4H_9$$
 $(CH_2)_3$ $(CH_2)_4$ $(CH_2$

$$(1)C_5H_{11} \longrightarrow OCH_2 \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow C_{13}H_2$$

$$\begin{array}{c|ccccc} CI & H_3 & CH_3 & C_5H_{11}(t) \\ \hline & N & N & CH_3 & C_5H_{11}(t) \\ \hline & CH_3 & NH-CO-CH-O & C_5H_{11}(t) \\ \hline & C_4H_9 & CH_3 & C_5H_{11}(t) \\ \hline & C_4H_9 & CH_3 & C_5H_{11}(t) \\ \hline & C_5H_{11}(t) & C_$$

45
$$CH_3$$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$
 $C_5H_{11}(t)$

$$CH_{3} \xrightarrow{\text{CI}} \begin{array}{c} H \\ N \\ N \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{2} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{13} \\ \end{array} \begin{array}{c} C_{5}H_{11}(t) \\ C_{5$$

$$CH_3 \xrightarrow{N \longrightarrow N} CHCH_2NH-CO(CH_2)_3O \xrightarrow{C_5H_{11}(t)} C_5H_{11}(t)$$

45 CI H C₅H₁₁(t) C₅H₁₁(t)
$$\dot{N}$$
 CH-CH₂NH-CO-CH-O \dot{N} C₅H₁₁(t) \dot{N} C₅H₁₁(t)

Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolo-chinazolon sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel E,

worin R_{21} , R_{22} und R_{24} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amino, Sulfonamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R_{21} ist vorzugsweise H oder Cl, R_{22} ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Aminogruppe. R_{23} ist vorzugsweise eine Aminogruppe und R_{24} ist vorzugsweise Wasserstoff. Q^* ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe, die bei der Reaktion mit den oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist im US-A-4,456,681 zu finden.

Beispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:

(E-2)
$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

30 CI NHCO-CH-O t-C₅H₁₁

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

50 (E-5)
$$t-C_5H_{11}$$
 OH NHCO F F F $CH(CH_3)_2$

Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-A- zu finden:

2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293, 2,521,293, 2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826, 2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476, 3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560, 3,476,563, 3,516,831, 3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347, 3,652,286, 3,737,326, 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929, 4,124,396, 4,333,999, 4,463,086, 4,456,681, 4,873,183 und 4,923,791 und in den EP-A-354,549 und EP-A-398,664.

In der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials kommen vorzugsweise Cyankuppler der Formel

(E-7)
$$Z_1 COHN$$
 Z_4 $NHCOZ_2$

und/oder oder Formel

15

20

25

30

50

55

zum Einsatz, worin

Z₁ Alkyl, Aryl, Z₂ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z₃ Wasserstoff oder Halogen ist, Z₁ und Z₃ zusammen einen Ring bilden können, und Z₄ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z₅ eine Ballastgruppe, Z₆ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z₇ Alkyl ist.

Die für farbfotographische Materialien üblicherweise verwendeten Farbentwickler sind p-Dialkylaminoaniline. Beispiele hierfür sind 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethyl-anilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methansulphonamidoethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethyl-anilin, 3- α -Methansulphonamidoethyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethylanilin, 3-Acetamido-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N,N-dimethylanilin, N-Ethyl-N- α - [α '-(α "-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N-Ethyl-N- α -(α '-methoxyethoxy)ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, sowie die Salze solcher Verbindungen, wie z.B. Sulfate, Hydrochloride oder Toluol-sulfonate.

Die erfindungsgemäss verwendeten UV-Absorber der Formel (I) und (III) können allein oder zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbphotographische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst. Vorzugsweise verwendet man

Lösungsmittel, die höher als 160°C sieden. Typische Beispiele solcher Lösungsmittel sind die Ester von Phthalsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Benzoesäure oder von Fettsäuren, sowie Alkylamide und Phenole.

Meist verwendet man zusätzlich noch ein niedrig siedendes Lösungsmittel, um das Einarbeiten der Zusätze in das farbphotographische Material zu erleichtern. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ester wie z.B. Ethylacetat, Alkohole wie z.B. Butanol, Ketone wie z.B. Methyl-isobutyl-keton, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, oder Amide wie z.B. Dimethylformamid. Sind die Zusätze selbst flüssig, so kann man sie auch ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in das Photomaterial einarbeiten.

Die erfindungsgemässen UV-Absorber können gegebenenfalls ohne Öl in der Gelatineschicht dispergiert werden; Research Disclosure 88/296017 und 89/303070.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Veröffentlichungen zu finden:

10

15

20

25

45

Phosphate: G8-A-791,219, BE-A-755,248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,133, 82/216,177, 82/93323 und 83/216,177 und EP-A265,296.

Phthalate: GB-A-791,219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699, 84/79888.

Amide: GB-A-791,129, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089, 84/189,556, 87/239,149, US-A-928,741, EP-A-270,341, WO 88/00723.

Phenole: GB-A-820,329, FR-A- 1,220,657, JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 und 83/45699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-3,748,141, 3,779,765, JP-A-73/75126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740, 77/61089, EP-A-304,810 und BE-A-826,039.

Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233, 91/2,748, 83/105,147 und Research Disclosure 82/21918.

Die Menge an hochsiedendem Lösungsmittel liebt z.B. im Bereich von 50 mg bis 2 g pro m² Träger, vorzugsweise von 200 mg bis 1 g pro m².

Die photographischen Schichten können ferner Farbschleier-Inhibitoren enthalten. Diese verhindern das Entstehen von Farbschleiern, wie sie beispielsweise durch Reaktion des Kupplers mit unabsichtlich oxidiertem Entwickler oder mit Nebenprodukten des Farbbildungsprozesses entstehen. Solche Farbschleierinhibitoren sind meist Hydrochininderivate, können, aber auch Derivate von Aminophenolen, von Gallussäure oder von Ascorbinsäure sein. Typische Beispiele hierfür sind in folgenden Veröffentlichungen zu finden:

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732,300, 2,735,365; EP-A-124,877, EP-A-277,589, EP-A-338,785; JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337, 84/5,247 und 77/146,235.

Die photographischen Schichten können auch sogenannte DIR-Kuppler (DIR bedeutet Development Inhibition Release) enthalten, die mit dem oxidierten Entwickler farblose Verbindungen ergeben. Sie werden zugesetzt zur Verbesserung der Schärfe und der Körnigkeit der Farbbilder.

Die photographischen Schichten im erfindungsgemässen Material können auch weitere UV-Absorber enthalten. Beispiele für solche UV-Absorber sind Benztriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Salicylsäureester, Acrylnitrilderivate oder Thiazoline. Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Veröffenlichungen näher erläutert: US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805, 3,738,837, 3,762,272, 4,163,671, 4,195,999, 4,309,500, 4,431,726, 4,443,543, 4,576,908, 4,749,643, GB-A-1,564,089, EP-A-190,003 und JP-A-71/2784, 81/111,826, 81/27,146, 88/53,543 und 88/55,542. Bevorzugte UV-Absorber sind Benztriazole, insbesondere 2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole und vorzugsweise solche der oben gezeigten Formel (III).

Die photographischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178,184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146, 4,559,297, GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370, 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203, 3,323,448; DD-A-200,691, 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762, 176,845, 246,766, 320,776; JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79/154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212,837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86/8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652, 89/137,258 sowie in Research Disclosure 79/17804.

Die photographischen Schichten können auch gewisse Phosphor-III-Verbindungen, insbesondere Phos-

phite und Phosponite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkellager-Stabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,407,935, US-A-4,436,811, US-A-4,956,406, EP-A-181,289, JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 und JP-A-55/66741.

Die photographischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245,195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165, 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834, 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577, 185,506; DE-A-2,853,865.

Die photographischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben:

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 3,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,346,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572, 4,559,297, FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2,117,526, 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520, 3,308,766, 3,320,483, 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468, 214,469, EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165, 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128,130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, sowie in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 und 84/24014.

Die photographischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben:

US-A 3,285,937, 3,432,300, 3,519,429, 3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909, 3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723, 4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656, 4,207,111, 4,254,216, 4,134,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990, 4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015, 4,559,297; GB-A 1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237, 2,135,788; DE-A 3,214,567; DD-214,469, EP-A 161,577, 167,762, 164,130, 176,845; JP-A 76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833, 82/ 204,306 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650, 84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855, 89/309,058 sowie in Research Disclosure 78/17051.

Als Stabilisatoren für die Magentakuppler kommen beispielsweise in Frage:

50

45

. 10

20

30

(ST-1)
$$C_6H_{13}O-OC \longrightarrow OCH_3$$

$$C_3H_7O$$
 C_3H_7O
 C_3H_7O
 OC_3H_7
 OC_3H_7

Als Silberhalogenidemulsionen können übliche Silberchlorid, -bromid oder -jodidemulsionen verwendet werden oder Mischungen hiervon wie Silberchlorobromid- und Silberchloriodidemulsionen, worin die Silberhalogenide alle bekannten Kistallformen aufweisen können. Der Verwendung von Silberchloridemulsionen kommt im erfindungsgemässen Material besondere Bedeutung zu. Die Herstellung solcher Emulsionen sowie deren Sensibilisierung sind in RESEARCH DISCLOSURE, November 1989, Nr. 307,105 beschrieben. Diese Publikation erwähnt ferner eine Reihe von Bindemitteln für die genannten Emulsionen, welche auch in den erfindungsgemässen Materialien Anwendung finden können. Dasselbe gilt für die in der Publikation genannten Träger.

Die Silberhalogenidemulsion, welche zur Durchführung dieser Erfindung verwendbar ist, kann für alle gewünschten Wellenlängen sensibilisiert werden mit Hilfe von Sensibilisierungspigmenten. Es können hierfür Cyanin-Pigmente, Merocyanin-Pigmente, holopolare Pigmente, Hemicyanin-Pigmente, Styryl-Pigmente oder Hemioxanol-Pigmente verwendet werden.

In dem photosensitiven Material können wasserlösliche Farbstoffe enthalten sein, um beispielsweise die Klarheit zu verbessern, indem sie die Strahlenschädigung verhindern. Es können hierfür Oxonol-Farbstoffe, Hemioxonol-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe, Merocyanin-Farbstoffe, Cyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe und Azo-Farbstoffe verwendet werden.

Es können mit dem erfindungsgemässen Material auch weitere Materiallen wie beispielsweise in JP-A-87/215,272, 92/9,035, 92/21,840 und EP-A-429,240 beschrieben verwendet werden.

Gegenstand vorliegender ErfIndung sind auch Verbindungen der Formel

55

50

35

25

30

35

40

5

10

worin R₁ unabhängig voneinander einen Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y oder -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z bedeuten, wobei

R_x-COR_e. -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

R, C1-C18-Alkyl oder Phenyl-C1-C4-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, -COR₆ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R_a C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

 $R_p,\,R_q$ und R_r unabhängig voneinander $C_1\text{--}C_6\text{--}Alkyl$ oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

$$\frac{\bigcap_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{R_{21}}O - \bigcap_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{R_{21}}R_{20}}{\bigcap_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{R_{21}}R_{20}}$$
(II)

ist und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_q$ -, $-(CH_2)_q$ -O-, $-(CH_2)_q$ -O-R₂₆-, $-(CH_2)_q$ -CO-X-(CH₂)_r-, $-(CH_2)_q$ -CO-X-(CH₂)_r-O-,

$$R_{27}$$
 OR_{28} , CH_2 -CH-O- , $-CH_2$ -CH-CH₂-O- ,

45

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

50 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₈ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

 R_{27} C_{1} - C_{12} -Alkyl, C_{5} - C_{6} -Cycloalkyl, Phenyl, C_{2} - C_{13} -Alkoxymethyl, C_{6} -Cycloalkoxy-methyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

55 R₂₉ Waserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe -(CH_2)₃-G-II oder -(CH_2)₃-O-G-II bedeutet,

Y -O- oder -NH- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten. Weiter bevorzugte Verbindungen sind solche, wie sie bei der Beschreibung des fotografischen Materials erwähnt sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiel 1:

5

10

Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird zuerst eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Magentakuppler und einen Stabilisator enthält, dann eine Gelatineschicht, die den UV-Absorber der Formel (1) enthält (Deckschicht).

Die Gelatineschichten enthalten folgende Komponenten (je m² Trägermaterial):

15	Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
	Gelatine	5.15 g	1.2 g
20	Härtungsmittel	300 mg	40 mg
	Netzmittel	85 mg	100 mg
25	Silberbromid	520 mg* 260 mg**	
	Isononylphosphat	A	510 mg
30	Magentakuppler	0.535 mM	
	UV-Absorber		300 mg
35	Stabilisator	В	

- * bei Verwendung von 4-Aequivalentkupplem, ** bei Verwendung von
- 2-Aequivalentkupplern
- A (Oelmenge) = 50 % der Magentakuppler-Menge,
 - B (Stabilisatormenge) = 35 % der Magentakuppler-Menge

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutylnaphthalinsulfonsäure.

Die Mengen von Magentakupper und Stabilisator sind in Tabelle 2 angegeben. Auf die so erhaltenen Proben wird jeweils ein Stufenkeil mit einem Dichteunterschied von 0,15 logE pro Stufe aufbelichtet und anschliessend gemäss den Vorschriften des Herstellers im Verarbeitungsprozess E+2 der Firma Kodak für Negativ-Farbpapiere verarbeitet.

Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte im grün für die Magentastufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichungsgerät mit total 45 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen.

Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 2 angegeben.

55

40

Tabelle 2

	1 abelle 2				
5	Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD
	1	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3)	35
	2	M-2 (417)	ST-8 (144)	(3)	29
10	3	M-2 (417)	ST-8 (144)	(14)	28
	4	M-3 (394)	ST-5 (128)	(3)	29
15	5	M-3 (394)	ST-5 (128)	(14)	28
	6	M-4 (485)	ST-1 (171)	(3)	22
	7	M-4 (485)	ST-1 (171)	(14)	19
20	8	M-4 (485)	ST-2 (171)	(3)	29
	9	M-4 (485)	ST-2 (175)	(14)	28
25	10	M-4 (485)	ST-4 (171)	(3)	20
	11	M-4 (485)	ST-4 (171)	(14)	18
	12	M-1 (329)	ST-7 (118)	(3)	39
30	13	M-1 (329)	ST-7 (118)	(14)	40
	14	M-1 (329)	ST-6 (118)	(3)	65
35	15	M-1 (329)	ST-6 (118)	(14)	65
	16	M-5 (306)	ST-4 (107)	(3)	15
	17	M-5 (306)	ST-4 (107)	(14)	16
40	18	M-5 (306)	ST-4 (107)	(15)	15
	19	M-5 (306)	ST-1 (107)	(3)	17
	20	M-5 (306)	ST-1 (107)	(14)	17
45	21	M-1 (329)	ST-4 (118)	(14)	36
	22	M-1 (329)	ST-4 (118)	(15)	35
50	23	M-1 (329)	ST-4 (118)	-	47

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD
5	24	M-2 (417)	ST-8 (144)	<u>-</u>	68
	25	M-3 (394)	ST-5 (128)	-	56
10	26	M-4 (485)	ST-1 (170)	•	71
	27	M-4 (485)	ST-2 (171)	•	59
	28	M-4 (485)	ST-4 (107)	-	60
15	29	M-1 (329)	ST-7 (118)	-	55
	30	M-1 (329)	ST-6 (118)	-	83
20	31	M-5 (306)	ST-4 (107)	-	34
20	32	M-5 (306)	ST-1 (107)	-	37

25 Beispiel 2:

30

35

40

50

55

Wiederholt man Beispiel 1, nimmt aber 150 mg UV-Absorber sowie 150 mg Hydroxybentriazol, so erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Werte für den Farstoffverlust (-ΔD) in %.

Tabelle 3

5	Probe Nr.	Magent	akuppler (mg)	Stabili	sator (mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD
	33	M-1	(329)	ST-4	(118)	-	47
	34	M-I	(329)	ST-4	(118)	(3) HBT-1	38
	35	M-1	(329)	ST-4	(118)	(14) HBT-1	37
	36	M-5	(306)	ST-4	(118)	-	34
15	37	M-5	(306)	ST-4	(108)	(3) HBT-1	17
	38	M-5	(306)	ST-4	(118)	(14) HBT-	18
20	39	M-5	(306)	ST-4	(118)	(3) HBT-2	16
25	40	M-5	(306)	ST-4	(118)	(14) HBT-2	16
25	41	M-5	(306)	ST-1	(171)	-	37
	42	M-5	(306)	ST-1	(171)	(3) HBT-1	19
3 0	43	M-5	(306)	ST-1	(171)	(3) HBT-2	19

Beispiel 3:

Wiederholt man Beispiel 1, nimmt aber je 150 mg von zwei UV-Absorbern so erhält man die in Tabelle 4 angegebenen Werte für den Farstoffverlust (-\D) in %.

Tabelle 4

50	,

45

Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	- AD
44	M-5 (306)	ST-4 (171)	-	37
45	M-5 (306)	ST-1 (171)	(3) (14)	16

Beispiel 4:

55

Wiederholt man Beispiel 1, nimmt aberje 100 mg von drei UV-Absorbern so erhält man die in Tabelle 5 angegebenen Werte für den Farstoffverlust ($-\Delta D$) in %.

Tabelle 5

Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD
46	M-5 (306)	ST-1 (171)	-	37
47	M-5 (306)	ST-1 (171)	(3) (14) (15)	17

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, wird eine geringere Abnahme der Magentadichte festgestellt.

Beispiel 5:

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Cyankupplers. Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

_		
4	,	

5

10

15

	Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
25	Gelatine	5.15 g	1.2 g
	Härter	300 mg	40 mg
30	Netzmittel	170 mg	100 mg
<i>3</i> 0	Silberbromid	260 mg	
	Trikresylphosphat	A	510 mg
35	Cyankuppler	0.535 mM	
	UV-Absorber	-	300 mg

A (Oelmenge) = $1.5 \times \text{Cyankupplermenge}$

A (Oelmenge) = 1,5 x Cyankupplermenge

Die Mengen am Cyankuppler sind in Tabelle 6 angegeben:

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 45 KJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 6 angegeben.

50

45

Tabelle 6

	Probe Nr.	Cyankuppler	(mg)	UV-Absorber Nr.	-∆D (%)
5	48	E-1	(264)	(3)	16
	49	E-2	(272)	(3)	23
	50	E-3	(272)	(3)	22
10	51	E-5	(358)	(3)	31
	52	E-6	(331)	(3)	32
	53	E-1	(264)	(14)	16
	54	E-3	(272)	(14)	21
15	55	E-5	(358)	(14)	30
	56	E-2	(272)	(14)	23
	57	E-6	(331)	(14)	33
20	58	E-1	(264)	•	28
	59	E-2	(272)	· -	31
	60	E-3	(272)	-	28
25	61	E-5	(358)	-	54
!	62	E-6	(331)	•	50

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Abnahme in der Dichte des Cyanfarbstoffs festzustellen.

Beispiel 6:

30

35

40

50

55

Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbrimid, einen Cyankuppler und einen UV-Absorber der Formel (1) enthält.

Die Gelatineschicht enthält folgende Komponenten (je m² Trägermaterial).

Komponente	AgBr-Schicht
Gelatine	5,15 g
Härtungsmittel	300 mg
Netzmittel (anionisch)	170 mg
Silberbromid	260 mg
Trikresylphosphat	A
Cyankuppler	0,535 mM
UV-Absorber	siehe Tabelle Y

A (Oelmenge) = 1,5 Cyankuppler

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 7 angegeben.

5	Komponente	AgBr-Schicht
	Gelatine	5,15 g
	Hārtungsmittel	300 mg
10	Netzmittel (anionisch)	170 mg
	Silberbromid	260 mg
	Trikresylphosphat	A
15	Cyankuppler	0,535 mM
	UV-Absorber	siehe Tabelle Y

20 Beispiel 7:

25

30

35

40

45

50

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Gelbkupplers. Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
Gelatine	5,15 g	1,2 g
Härtungsmittel	300 mg	40 mg
Netzmittel (anionisch)	340 mg	100 mg
Silberbromid	520 mg	
Frikresylphosphat	A	510 mg
Gelbkuppler	1,07 mM	
JV-Absorber	_	300 mg

A (Oelmenge) = 33 % der Gelbkuppler-Menge

Die Menge an Gelbkuppler ist in Tabelle 4 angegeben.

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Blau für die Gelbstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 KJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

	Probe Nr.	Gelbkuppler	(mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD (%)
5	69	Y-1	(819)	(3)	21
	70	Y-2	(859)	(3)	14
	71	Y-3	(973)	(3)	16
10	72	Y-4	(812)	(3)	22
	73	Y-6	(813)	(3)	26
	74	Y-8	(927)	(3)	24
	75	Y-1	(819)	(14)	21
15	76	Y-2	(859)	(14)	14
	77	Y-3	(873)	(14)	17
	78	Y-4	(812)	(4)	27
20	79	Y-6	(813)	(4)	26
	80	Y-8	(927)	(14)	25
	81	Y-8	(927)	(15)	26
25	82	Y-1	(819)	-	46
	83	Y-2	(859)	-	33
	84	Y-3	(973)	-	50
30	85	Y-4	(812)	-	43
- •	86	Y-6	(813)	-	48
	87	Y-8	(927)	-	62

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte festzustellen.

Beispiel 8:

35

40

45

50

55

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen.

Die Mengen an Magentakuppler und Stabilisator sind in Tabelle 9 angegeben.

Es wird die Remissionsdichte im Blau für die Vergilbung gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 KJ/cm² belichtet, erneut die Remissionsdichte (in Blau) gemessen und die Gelbfarbstoffzunahme (-ΔD_B) berechnet. Die Vergilbung ist in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

	Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-∆D (%)
5 88	3	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3)	3
89)	M-1 (329)	ST-4 (118)	(14)	22
90)	M-1 (329)	ST-4 (118)	_	38
₀ 91		M-1 (329)	ST-7 (118)	(3)	14
92	:	M-1 (329)	ST-7 (118)	(14)	14
93	3	M-1 (329)	ST-7 (118)	-	32
94	•	M-1 (329)	ST-6 (118)	(3)	10
95	j	M-1 (329)	ST-6 (118)	-	20
96	1	M-2 (417)	ST-8 (144)	(3)	18
97	•	M-2 (417)	ST-8 (144)	-	24
98		M-3 (394)	ST-5 (128)	(3)	13
99)	M-3 (394)	ST-5 (128)	(14)	12
10	0	M-3 (394)	ST-5 (128)	-	25
5 10	1	M-4 (485)	ST-1 (171)	(3)	21
10	2	M-4 (485)	ST-1 (171)	_	29
10	3	M-4 (485)	ST-2 (171)	(3)	10
0 10	4	M-4 (485)	ST-2 (171)	(14)	11
10	5	M-4 (485)	ST-2 (171)	-	14
10	6	M-4 (485)	ST-4 (107)	(3)	22
10	7	M-4 (485)	ST-4 (107)	-	26

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Vergilbung festzustellen.

Beispiel 9:

Wiederholt man Beispiel 8 gibt aber zusätzlich einen Stabilisator der folgenden Formel zu

so erhält man die in Tabelle 10 angegebenen Werte für den Farbstoffverlust (-ΔD) in %.

Tabelle 10

Probe Nr.	Gelbkuppler	(mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD (%)
108	Y-8	(927)	ST-Y1 (278)	-	23
109	Y-8	(927)	ST-Y1 (278)	(3)	8
110	Y-8	(927)	ST-Y1 (278)	(14)	8
111	Y-8	(927)	ST-Y1 (278)	(15)	9

Beispiel 10:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Wiederholt man Beispiel 9 verwendet aber einen UV-Absorber (150 mg) zusammen mit einem Hydroxybenztriazol (150 mg), so erhält man die in Tabelle 11 angegebenen Werte für den Farbstoffverlust (- ΔD) in %.

Tabelle 11

Probe Nr.	Gelbkuppler	(mg)	Stabilisat	or (mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD (%)
112	Y-8	(927)	ST-Y1	(278)	-	23
113	Y-8	(927)	ST-Y1	(278)	(3)	8
114	Y-8	(927)	ST-Y1	(278)	(3) HBT-10	8
115	Y-8	(927)	ST-Y1	(278)	(3) HBT-5	9
116	Y-8	(927)	ST-Y1	(278)	(3) HBT-8	8

Beispiel 11:

Wiederholt man wie in Beispiel 9 verwendet aber zwei UV-Absorber (je 150 mg), so erhält man die in Tabelle 12 angegebenen Werte für den Farbstoffverlust (-ΔD) in %.

Tabelle 12

Probe Nr.	Gelbkuppler	(mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	- △D (%)
117	Y-8	(927)	ST-Y1 (278)	-	23
118	Y-8	(927)	ST-Y4 (278)	(3) (14)	8

Beispiel 12:

Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführte Menge von UV-Absorber wird in 2 ml Essigester gelöst. 1 ml von dieser Lösung wird mit 9 ml einer wässrigen Gelatinelösung (welche 27,6 g/l Gelatine und 6,8 g/l einer 8%igen wässrigen Lösung von 4,8-Diisobutylnaphthalen-2-sulfonsäure (Natriumsalz) als Netzmittel enthält)

gemischt. Diese Mischung wird 3 Minuten mit Ultraschall emulgiert. 7,5 ml dieser UV-Absorber Emulsion wird mit 4,5 ml einer wässrigen Härterlösung (bestehend aus 0,24 % von 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kaliumsalz) gemischt. 8 ml dieser Emulsion werden auf einen Polyesterträger (13x18 cm) gegossen. Der Guss wird 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet. Mit einem UV-Spektrometer werden nun Werte für die maximale Dichte im Bereich von 330-380 nm erfasst. Dann wird die Probe in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 60 kJ/cm² belichtet, erneut die maximale Dichte bestimmt und die Differenz (-DD in %) zwischen den entsprechenden Werten berechnet:

UV-Absorberverlust

60 kJ/cm²

-DD (%)

1

0

1

0

2

3

3

3

3

Atlas

10

Tabelle 13

UV-Absorber (mg)

(27)

(33)

(25)

(25)

(34)

(21)

(21)

(21)

(21)

(21)

Probe

Nr.

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

(3)

(4)

(5)

(12)

(7)

(6)

(14)

(15)

(16)

(17)

15

20

25

30

35

40

45

50

Beispiel 13:

Es wird ein photographisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt.

Schutzschicht

Rotempfindliche Schicht

Zweite Gelatinezwischenschicht

Grünempfindliche Schicht

Erste Gelainezwischenschicht

Blauempfindliche Schicht

Polyethylen-Träger

Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

	Blauempfindliche Schicht			
	Gelbkuppler Y-2	859 mg		
5	Trikresylphosphat	286 mg		
•	Gelatine	5,15 g		
	Härter	300 mg		
	Netzmittel	340 mg		
10	AgBr	520 mg		

15	Erste Gelatinezwischenschicht				
	Gelatine	3,90 g			
	Härter	230 mg			
20	Netzmittel	65 mg			

	Grünempfindliche Schicht				
	Magentakuppler M-5	306 mg			
25	Trikresylphosphat	153 mg			
	Gelatine	5,15 g			
	Härter	300 mg			
30	Netzmittel	85 mg			
	AgBr	260 mg			
	Stabilisator	107 mg			

Zweite Gelatinezwisc	henschicht
Gelatine	3,90 g
Härter.	230 mg
Netzmittel	65 mg

45	Rotempfindliche Sci	nicht
	Cyankuppler E-6	331 mg
	Trikresylphophat	496 mg
50	Gelatine	5,15 g
	Härter	300 mg
•	Netzmittel	170 mg
55	AgBr	260 mg

Eine Schutzschicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt

	mit UV-Absorber	ohne UV-Absorber
Gelatine	1,2 g	2,4 g
UV-Absorber	300 mg	
Trikresylphosphat	510 mg	
Härtungsmittel	40 mg	80 mg
Netzmittel	100 mg	200 mg

15

20

35

5

Probe Nr.	UV-Absorber
85	-
86	(3)
87	(4)

Als Härter und Netzmittel werden die entsprechenden Verbindungen gemäss Beispiel 1 verwendet. Auf die 3 Proben 75-77 werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0,15 kJ pro Stufe aufbelichtet.

Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess EP2 (Kodak) für Negativ-Farbpapiere verfahren. Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.

Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.

Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelb-30 bildfarbstoffs sowie die Vergilbung.

Beispiel 14:

Es wird ein photographisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt.

oberste Schicht

Rotempfindliche Schicht

Zweite Gelatinezwischenschicht

40 Grünempfindliche Schicht

Erste Gelatinezwischenschicht

BlauempfIndliche Schicht

45 Polyethylen-Träger

Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

Blauempfindliche Schicht

50

 α -(3-Benzyl-4-ethoxyhydantoin-1-yl)- α -pivaloyl-2-chloro-5-[α -(2,4-di-t-amylphenoxy)butanamido]acetanilid (400 mg)

 α -(1-Butyl-phenylurazol-4-yl)- α -pivaloyl-5-(3-dodecan-sulfonyl-2-methylpropanamido)-2-methoxyacetamid (400 mg)

Dibutylphthalat (130 mg)

Dinonylphthalat (130 mg)

Gelatine (1200 mg)

```
1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia-[5,5]spiro
undecan (150 mg)
Bis(1-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)2,2-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate (150 mg)
3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (150 mg)
Poly(N-t-butylacrylamid) (50 mg)
blauempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (240 mg)
Erste Gelatinezwischenschicht
Gelatine (1000 mg)
2,5-Di-t-octylhydrochinon (100 mg)
5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)-phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (100 mg)
Dibutylphthalat (200 mg)
Diisodecylphthalat (200 mg)
Grünempfindliche Schicht
7-Chloro-2-{2-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy) octanamido]-1-methylethyl}-6-methyl-1H-pyrazolo[1,5-b] [1,2,4] tria-
zol (100 ma)
6-t-Butyl-7-chloro-3-(3-dodecansulfonylpropyl)-1H-pyrazolo[5,1-o][1,2,4]triazol (100 mg)
Dibutylphthalat (100 mg)
Dikresylphosphat (100 mg)
Trioctylphosphat (100 mg)
Gelatine (1400 mg)
3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5',6,6'-tetrapropoxy-1,1'-spirobiindane (100 mg)
4-(i-Tridecyloxyphenyl)thiomorpholine-1,1-dioxide (100 mg)
4,4'-Butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylphenol) (50 mg)
2,2'-lsobutyliden-bis(4,6-dimethylphenol) (10 mg)
3,5-Dichloro-4-(hexadecyloxycarbonyloxy)ethylbenzoat (20 mg)
3,5-Bis[3-(2,4-di-t-amylphenoxy)propylcarbamoyl]natriumbenzolsulfinat (20 mg)
grünempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (150 mg)
Zweite Gelatinezwischenschicht
Gelatine (1000 mg)
5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
Trinonylphosphat (300 mg)
2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)-phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (50 mg)
Rotempfindliche Schicht
2-[a-(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido]-4,6-di-chloro-5-ethylphenol (150 mg)
2,4-Dichloro-3-ethyl-6-hexadecanamidophenol (150 mg)
4-Chloro-2-(1,2,3,4,5-pentafluorobenzamido)-5-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)-3-methylbutanamido]phenol (100
mg)
Dioctylphthalat (100 mg)
Dicyclohexylphthalat (100 mg)
Gelatine (1200 mg)
5-Chloro-2- (3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl) benz-1,2,3-triazol (100 mg)
2-(3-Dodecyl-2 -hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol(100 mg)
3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (50 mg)
Poly (N-t-butylacrylamid) (300 mg)
N,N-Diethyl-2,4-di-t-amylphenoxyacetamid (100 mg)
```

15

30

55

2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)

rotempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (200 mg)

Die oberste Schicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt mit UV-Absorber:

2,5-Di-t-octylhydrochinon (20 mg)

5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)-phenyl]-5-methylhexansāurehexylester (20 mg) Gelatine (400 mg)

Trinonylphosphat (120 mg)

UV-Absorber Verb. Nr. (4) (200 mg)

ohne UV-Absorber:

Gelatine (800 mg)

10

15

25

30

35

40

45

50

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der DiisobutyInaphthalinsulfonsäure.

Auf die 2 Proben werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0,15 kJ pro Stufe aufbelichtet.

Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess RA-4 (Kodak) für Farbpapiere verfahren.

Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.

Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.

Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteveriust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs.

Beispiel 15: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'(n-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 20,0 g (49,3 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)- 1,3,5-triazin, 14,7 g (79,0 mmol) 2-Ethylhexylglycidylether, 10,3 g (79,0 mmol) n-Butylglycidylether, 1,8 g (4,9 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid wird in 100 ml Mesitylen bei 150°C während 20 Stunden erhitzt, währenddessen wird die gelbe Suspension eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst und auf einen Glasbüchnerfilter (Ø=5 cm) enthaltend eine Schicht Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben. Nach dem Eluieren mit 1000 ml Ethylacetat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand getrocknet bei 120°C/0,01 mm/3 Stunden. Man erhält 40,0 g (92 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-(n-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl-]1,3,5-triazin als ein heilgelbes Harz.

Analyse:	C48H69N3O12	Ber.:	C 65,51	H 7,90	N 4,77%
	(880,09)	Gef.:	C 65,07	H 8,05	N 4,43%

Eine Probe dieser Mischung wird in Ethylacetat umkristallisiert, wobei man einen hellgelben Feststoff erhält Smp. 75-78°C. Das Dünnschichtchromatogram (Kieselgel, CH₂Cl₂-Methanol 95:5) zeigt; dass alle Komponenten der Ursprungsmischung auskristallisiert sind.

Analyse:	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 65,51	H 7,90	N 4,77%
	(880,09)	Gef.:	C 65,35	H 7,88	N 4,61%

Beispiel 16: 2.4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-acetoxy-propoxy-phenyl]-1,3,5-triazin

Zu einer Suspension von 4,0 g (5,0 mmol) 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin und 1,6 g (20 mmol) Acetylchlorid in 50 ml Toluol werden bei 50°C 3 Tropfen Pyridin zugegeben. Die Mischung wird bei 60°C während 3 Stunden erhitzt; es entweicht HCl. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Acetylchlorids (Rotavapor) wird das Rohprodukt in 300 ml Ethylacetat gelöst und durch eine dünne Schicht (1 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 4,5 g (97 % Ausbeute) 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-acetoxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin als gelbes halbkristallines Harz.

Analyse:	C ₄₈ H ₆₃ O ₁₅ N ₃	Ber.:	C 62,53	H 6,89	N 4,56%
н	(922,04)	Gef.:	C 62,25	H 6,91	N 4,37%

15

20

30

35

40

45

50

Beispiel 17: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4(3'-n-butoxy-2'-valeroyloxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 6,0 g (7,5 mmol) 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin, 3,2 g (26,5 mmol) Valeroylchlorid und 5 Tropfen Pyridin in 50 ml Toluol wird bei 90°C wärhend 5 Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt (9,3 g) wird einer Säulenchromatographie [Kieselgel 60 (230-400 mesh) unterworfen; Laufmittel: Petrolether-Ethylacetat (4:1)]. Die Hauptfraktion, nach dem Trocknen, besteht aus 6,9 g (87,3 % Ausbeute) 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4(3'-n-butoxy-2'-valeroyloxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin in Form eines zähen hellgelben Harzes.

Analyse: C₅₇H₈₁O₁₅N₃ Ber.: C 65,31 H 7,79 N 4,01 % (1048,21) Gef.: C 65,10 H 7,92 N 3,83 %

Beispiel 18: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (24,7 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 2,80 g (27,4 mmol) Ethylglycidylether, 3,50 g (26,8 mmol) n-Butylglycidylether, 5,10 g (27,3 mmol) (2-Ethylhexyl)-glycidylether und 0,9 g (2,4 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird bei 140°C unter Rühren während 24 Stunden erhitzt; die gelbe Suspension wird eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird auf eine Glasbüchnerfilter (Ø = 8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (3 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben und mit 1500 ml Ethylacetat eluiert. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden getrocknet; man erhält 15,6 g (76,7 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder -3'-(ethoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl] 1,3,5-triazin als ein zähes gelbes Harz.

Analyse:	C44H61N3O12	Ber.:	C 64,14	H 7,46	N 5,10%
	(823,99)	Gef.:	C 64,07	H 7,64	N 4,96%

Beispiel 19: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder -3'-(ethoxy)- oder -3'-(isopropyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (24,7 mmol) 2,4,6-Tris(2,4-dihydroxy-phenyl)- 1,3,5-triazin, 2,80 g (27,4 mmol) Ethylglycidylether, 3,20 g (27,5 mmol) Glycidylisopropylether, 3,5 g (26,8 mmol) n-Butylglycidylether und 0,9 g (2,4 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird bei 140°C unter Rühren während 24 Stunden erhitzt. Die anfänglich gelbe Suspension wird eine klare gelbe Lösung. Mesitylen wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird auf einen Glasbüchnerfilter (Ø=8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (3 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben. Nach dem Eluieren mit 1500 ml Ethylacetat wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand wird bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden getrocknet. Man erhält 15,5 g (83,5 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder -3'-(ethoxy)- oder -3'-(isopropyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl}- 1,3,5-triazin als ein zähes dunkelgelbes Harz.

Analyse:	C ₃₉ H ₅₁ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 62,14	H 6,82	N 5,57%
	(753,85)	Gef.:	C 62,14	H 7,03	N 5,32%

55 Beispiel 20: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-allyloxy- oder -3'-n-butyloxy-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (24,7 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)- 1,3,5-triazin, 5,14 g (39,5 mmol)

(39.5)Allylglycidylether n-Butylglycidylether, 4,51 g mmol) und 0,9 g Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird unter Rühren bei 140°C während 24 Stunden erhitzt. Die anfänglich gelbe Suspension wird eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird auf einen Glasbüchnerfilter (Ø = 8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (3 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben. Nach dem Eluieren mit 1500 ml Ethylacetat wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand wird bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden getrocknet. Man erhält 12,6 g (66,2 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-allyloxy- oder -3'-n-butyloxy-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin als ein zähes gelbes Harz.

10	Analyse:	C _{40,5} H ₅₁ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 63,02	H 6,66	N 5,44%
		(771,87)	Gef.:	C 62,84	H 6,73	N 5,38%

Beispiel 21: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-(ethyloxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (23,7 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)- 1,3,5-triazin, 7,40 g (39,7 mmol) (2-Ethylhexyl)-glycidylether, 4,0 g (39,5 mmol) Ethylglycidylether und 0,9 g (2,4 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird bei 140°C unter Rühren während 24 Stunden erhitzt. Die anfänglich gelbe Suspension wird eine klare gelbe Lösung. Mesitylen wird entfernt (Rotavapor). Das Rohprodukt, gelöst in 50 ml Ethylacetat wird auf einen Glasbüchnerfilter (Ø = 8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (2 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben. Nach dem Eluieren mit 1000 ml Ethylacetat wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden getrocknet. Man erhält 16,2 g (78,4 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-(ethyloxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin als ein zähes gelbes Harz.

Analyse:	C ₄₅ H ₆₃ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 64,50	H 7,58	N 5,01%
	(838,02)	Gef.:	C 64,75	H 7,81	N 4,76%

20

25

30

35

45

50

55

Beispiel 22: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-(tert-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (24,7 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)- 1,3,5-triazin, 7,35 g (39,5 mmol) (2-Ethylhexyl)-glycidylether, 5,14 g (39,5 mmol) tert-Butylglycidylether und 0,9 g (2,4 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird bei 140°C unter Rühren während 24 Stunden erhitzt, die anfänglich gelbe Suspension wird eine klare gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor). Das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst und auf einen Glasbüchnerfilter (∅=8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (h=3 cm) Kieselgel 60 (230-400 mesh) gegeben. Das Produkt wird mit 1000 ml Ethylacetat eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung des Rückstandes bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden erhält man 17,6 g (81,0 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'-(tert.-butoxy)-oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin als ein zähes braunes Harz.

Analyse:	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 65,51	H 7,90	N 4,77%
	(880,09)	Gef.:	C 65,25	H 8,07	N 4,58%

Beispiel 23: 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder -3'(tert-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 10,0 g (24,7 mmol) 2,4,6-Tris-(2,4-dihydroxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 3,53 g (27,1 mmol) n-Butylglycidylether, 3,53 g (27,1 mmol) tert.-Butylglycidylether, 5,10 g (27,3 mmol) (2-Ethylhexyl)-glycidylether und 0,9 g (2,4 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Mesitylen wird bei 140°C unter Rühren während 24 Stunden erhitzt. Die anfänglich gelbe Suspension wird eine klare braune Lösung. Mesitylen wird entfernt (Rotavapor) und das Rohprodukt wird in 50 ml warmen Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird auf einen Glasbüchnerfilter (Ø=8 cm) enthaltend eine dünne Schicht (3 cm) Kieselgel 60 (230–400 mesh) gegeben. Nach

dem Eluieren mit 1500 ml Ethylacetat wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand getrocknet bei 130°C/0,1 mm/3 Stunden. Man erhält 17,6 g (83,7 % Ausbeute) einer Mischung von 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(3'(-n-butoxy)- oder 3'-(tert-butoxy)- oder -3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin als ein zähes gelbes Harz.

Analyse:	C ₄₆ H ₆₅ N ₃ O ₁₂	Ber.:	C 64,85	H 7,69	N 4,93%
	(852,04)	Gef.:	C 64,94	H 7,80	N 4,84%

Beispiel 24:

5

10

15

Zu einer Lösung von 15,0 g 2,4,6-Tris-[2-hydroxy-4-(2'-hydroxy-3'-butoxypropyloxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 8,47 g Imidazol in 112 ml N,N'-Dimethylacetamid gibt man tropfenweise 11,12 g Thexyl-dimethylchlorsilan unter einer Stickstoffatmosphäre zu. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung eingedampft (Rotavapor). Der Rückstand wird durch eine Kieselgelschicht (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat 30:1) filtriert. Man erhält 14,1 g der Verbindung der Formel

als ein gelbes Harz.

45	Analyse:	C ₆₆ H ₁₁₁ N ₃ O ₁₂ Si ₃	Ber.:	C 64,82	H 9,15	N 3,44%
			Gef.:	C 65,00	H 9,38	N 3,05%

Patentansprüche

50

55

 Photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

entspricht, worin

10

15

20

30

35

50

die Reste R₁ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, -CO₂H, -CO₂R₂ und/oder -O-COR₃ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidyloxyalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel

25 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, -COR₆, -SO₂R₆ oder - CH₂CH(OH)R₇ sind, wobei

R₂ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel -CH₂CH(OH)R₇ ist, R₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₄ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel

ist,

R₅ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₅ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und

R₇ Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel -CH₂OR₈ ist, wobei X -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und

45 Re Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Tolyl ist,

oder die Reste R₁ unabhängig voneinander ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z,

-CH₂COR_v oder -CH₂COCH₂OR_z sind, wobei

R_x H, -COR_s, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

R_y C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, -COR_a oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl, R_a C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind, wobei II eine Gruppe der Formel

5

$$\frac{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ R_{22} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} R_{21} \\ Si - R_{20} \\ R_{22} \end{pmatrix}}$$
(II)

10

ist und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_{q^-}, -(CH_2)_{q^-}, -(CH_2)_{$

15

O- HO
$$R_{27}$$
 OR_{28} $CH_2-CH-O-$, $-CH_2-CH-CH_2-O-$,

20

25

35

40

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_a-,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₈ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

30 R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxymethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxy-methyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder - (CH₂)₃-O-G-II bedeutet,

Y -O- oder -NH- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhāngig voneinander C₁-C₁8-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁8-Alkoxy bedeuten.

2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R₁ unabhängig voneinander ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z,

45

50

55

-CH2COR, oder-CH2COCH2OR, sind, wobei

R_xH₁ -COR_e, -COOR_e, oder -SIR_pR_qR_r,

Ry C1-C18-Alkyl oder Phenyl-C1-C4-Alkyl,

 R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, -COR, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

Ra C1-C18-Alkyi, C2-C18-Alkenyi oder Phenyi,

R., C1-C4-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind,

wobei II eine Gruppe der Formel

ist und

5

10

15

20

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_q$ -, $-(CH_2)_q$ -O-, $-(CH_2)_q$ -O-R₂₆-, $-(CH_2)_q$ -CO-X-(CH₂)_r-(CH₂)_r-CO-X-(CH₂)_r-O-,

O || -C-CH(R₂₉)-CH₂ ,

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

25 R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

 R_{27} C_1 - C_1 - C_1 -Alkyl, C_5 - C_9 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2 - C_{13} -Alkoxymethyl, C_6 - C_9 -Cycloalkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

30 X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder - (CH₂)₃-O-G-II bedeutet,

Y -O- oder -NH- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhāngig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten.

35. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R₁ unabhängig voneinander Reste der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z bedeuten, wobei

RxH, -COR, -COOR, oder -SiR, R, R,

R_y C₁-C₈-Alkyl,

40 R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Benzyl, -COR_e oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R_e C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

 R_p , R_q und R_r unabhāngig voneinander $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$

bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

$$\frac{\begin{array}{c}
R_{21} \\
\vdots \\
S_{i} - O
\end{array}}{\begin{array}{c}
R_{21} \\
S_{i} - R_{20}
\end{array}} = \begin{array}{c}
R_{21} \\
S_{i} - R_{20}
\end{array} (II)$$

55 ist und

45

50

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_{q^-}$, $-(CH_2)_{q^-}CO-X-(CH_2)_{C^-}$,

10

15

20

oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R₂₇ Methyl, Phenyl, C₃-C₉-Alkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₈-Alkoxy bedeuten.

 Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in der weiteren Schicht und/oder in der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht anstelle des UV-Absorbers der Formel
 einen UV-Absorber vom Benztriazoltyp enthält, insbesondere der Formel

25

worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl subsbtuiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

30

5. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel

35

40

45

entspricht, worin T₁, T₂ und T₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäweestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T₄ Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (1) enthält.

50 6

6. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (1) entspricht.

55

7. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (1) enthält.

- Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den Schichten, die einen UV-Absorber enthalten k\u00f6nnen, eine Mischung aus den UV-Absorbern der Formeln (1) und (2) vorliegt.
- 9. Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Cyankuppler der Formel

(E-7)
$$Z_3$$
 V NHCOZ₂ Z_4

und/oder der Formel

10

15

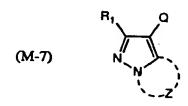
30

35

40

enthält, worin

- Z₁ Alkyl, Aryl, Z₂ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z₃ Wasserstoff oder Halogen ist, Z₁ und Z₃ zusammen einen Ring bilden können, und Z₄ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z₅ eine Ballastgruppe, Z₆ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z₇ Alkyl ist.
- Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gr
 ünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel



- enthält, worin R, Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist.
- 11. Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel

enthält, worin R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfamoyl, Sulfamoyl, Sulfamoyl, Alkoxycarbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe und Q' eine Abgangsgruppe ist.

12. Verbindungen der Formel

20

25

30

10

35

40

45

50

55

worin R_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y oder -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z bedeuten, wobei

Rx-COR, -COOR, oder -SiR,R,R,

R_y C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, -COR_a oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R_a C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder

die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten.

wobei il eine Gruppe der Formel

$$\frac{\begin{pmatrix} R_{21} \\ S_{1} - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{21} \\ S_{1} - R_{20} \\ P_{1} \\ R_{22} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} R_{21} \\ R_{20} \\ R_{22} \end{pmatrix}} (II)$$

ist und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_{q^-}$, $-(CH_2)_{q^-}O$ -, $-(CH_2)_{q^-}O$ -R₂₆-, $-(CH_2)_{q^-}CO$ -X- $-(CH_2)_{q^-}CO$ -X- $-(CH_2)_{q^-}O$ -,

O- HO
$$R_{27}$$
 OR_{28} CH_2 -CH-O-, $-CH_2$ -CH-CH₂-O-,

O II -C-CH(R₂₉)-CH₂

-CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

10

15

25

30

35

40

50

55

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R₂₆ C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxymethyl, C₆-C₉-Cycloalkoxymethyl oder Phenoxymethyl bedeutet,

R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R₂₉ Waserstoff oder Methyl ist,

20 X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder - (CH₂)₃-O-G-II bedeutet, Y -O- oder -NH- bedeutet,

R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldun

EP 92 81 0658

		GE DOKUMENTE			
ategoris	Kennzeichnung des Dekur der maßgeb	ments mit Angabe, soweit erfordes lichen Telle	iich, Betrifft Ansprec	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IM. Cl.5)	
'	DE-A-2 113 833 (CIBA- * Verbindung (18k) un	ŒIGY AG) 14, Oktober 197 d Beispiele *	71 1-11	C03C1/815	
	•	, 	12		
-	CH-A-484 695 (CIBA AG) * Spalte 7, Zeilen 3) 13, Mirz 1970 J-60 und Beispiele *	1-11		
			12		
ļ	EP-A-0 057 160 (CIBA (* gesamtes Dokument *	EIGY AG) 4. August 1982	1-11		
İ	& US-A-4 853 471 (D,Y)	ı	12		
	-				
				RECHERCHIERTE SACHGEBUETE (Inc. Cl.5	
Ì				G03C	
				C070	
	•				
	-				
	•				
	Name to Book of the Control of the C				
VOI	Degende Recherchenbericht wur Bedechent	de für alle Patentacapetiche erstei		1	
	WENCHEN	Abschaftstem der Rechard 05 NOVEMBER 19		Prefer FILEMATE E	
				ILLEMOIS F.	
	ATEGORIE DER GENANNTEN sessederer Bedestung allein betrach sessederer Bedestung in Verbindun von Veröffentlichung derseiben Ent	E : Alteres I	Patentilokument, das je	e Theorien oder Grundskize loch erst am oder featlicht worden ist Doktsment	
mderen Vertfestlickung derselben Kategorie : tuchnelogischer Hintergrund : nichtschriftliche Offenbarung & &: Mitglie			nach dem Anmeidefatum veröffentlicht worden ist : In der Anmeidung angefährtes Dokument : 200 andern Gründen angefährtes Dokument		

IPO PORM 15th CLASS (F